CHAPITRE 3

RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

1. Définitions

1.1. Oxydation

L'***oxydation*** est une réaction au cours de laquelle une espèce (atome, ion ou molécule) ***cède*** un ou plusieurs électrons.

Exemple : $Cl^- \Leftrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + 1e^-$

L'élément qui cède les électrons est appelé ***réducteur***.

1.2. Réduction

La ***réduction*** est une réaction au cours de laquelle une espèce (atome, ion ou molécule) ***fixe*** un ou plusieurs électrons.

Exemple : $Na^+ + 1e^- \Leftrightarrow Na$

L'élément qui fixe les électrons est appelé ***oxydant***.

1.3. Couple redox

On définit un couple ***oxydant/réducteur*** ou couple redox par les deux formes oxydée et réduite d'un même élément.

Remarque : Toute réaction d'oxydoréduction est une réaction de ***transfert d'électrons*** entre l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple redox.

Une réaction d'oxydoréduction est donc formée de deux couples redox : ox_1/red_1 et ox_2/red_2. Soit deux demi-réactions :

$$ox_1 + ne^- \Leftrightarrow red_1$$

$$red_2 \Leftrightarrow ox_2 + ne^-$$

La réaction globale est : $$ox_1 + red_2 \Leftrightarrow red_1 + ox_2$$

Exemple :

On plonge une lame de fer dans une solution aqueuse d'ions Cu^{2+}. On constate la ***disparition*** de la couleur bleue des ions Cu^{2+} et l'***apparition*** des ions Fe^{2+} mis en évidence par le précipité verdâtre qu'ils donnent avec la soude.

Interprétations

- Réduction des ions cuivriques selon la réaction : $Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$
- Oxydation du fer : $Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

La réaction bilan est : $Cu^{2+} + Fe \Leftrightarrow Cu + Fe^{2+}$

1.4. Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation appelé également degré d'oxydation, noté n.o., est un nombre ***entier positif ou négatif***, qui indique l'importance de la ***perte*** ou du ***gain*** d'électron de l'élément par rapport à l'atome neutre.

Pour évaluer le nombre d'oxydation, on tient compte des règles suivantes :

• La somme algébrique des n.o. dans un groupement d'atomes (molécules ou ions) est égale à la charge algébrique de ce groupement ; en conséquence nous avons pour :

- Eléments simples : n.o. = 0.

Exemple : Na, H, ...

- Les molécules composées d'atomes identiques, le n.o. de chaque atome est égal à 0.

Exemple : H_2, O_2, ...

Remarque 1 : Dans une molécule ou ion complexe, par convention, le n.o.(O) = -2 ***sauf*** pour les **peroxydes : H_2O_2** ; où n.o.(O) = -1 et dans OF_2 où n.o.(O) = +2.

Le n.o. de l'hydrogène est égal +1 ***sauf*** dans les hydrures alcalins LiH où n.o.(H) = -1.

Remarque 2 : Un élément peut avoir plusieurs degrés d'oxydation.

Exemple : Le manganèse

Mn, Mn^{2+}, Mn^{3+}, MnO_2, MnO_3^-, MnO_4^{2-}, MnO_4^-.

En général, si un élément peut prendre plusieurs degrés d'oxydation, le degré d'oxydation ***maximal*** est égal au nombre d'électron périphérique et le degré minimal est égal au nombre d'électron nécessaire pour saturer sa couche externe.

Ainsi pour le manganèse qui possède 7 électrons périphériques, le degré d'oxydation peut varier de 0 à 7.

Remarque 3 :

- L'oxydation correspond à une augmentation du n.o.

Exemple : $Na \Leftrightarrow Na^+ + 1e^-$

n.o.(Na) = 0
n.o.(Na^+) = +1 } Le n.o. a augmenté

- La réduction est une diminution du n.o.

Exemple : $\underset{+1}{Na^+} + 1e^- \Leftrightarrow \underset{0}{Na}$

2. Schéma d'oxydoréduction

La méthode classique permettant d'équilibrer une réaction d'oxydoréduction consiste à :

- décomposer la réaction globale d'oxydoréduction en deux demi-réaction, l'une d'oxydation l'autre de réduction ;
- évaluer le nombre d'électrons transférés au cours de la réaction en calculant le nombre d'oxydation des éléments oxydés et réduits ;
- en déduire le nombre de moles d'oxydant et de réducteur ;
- écrire la réaction globale de telle sorte que le nombre des électrons cédés par le réducteur soit égal à celui de ceux captés par l'oxydant.

Exemple : $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 \Leftrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe(SO_4)_3$

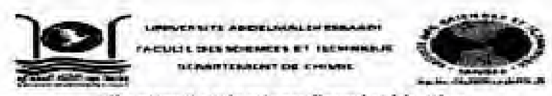
Pour la réaction de réduction on a :

$$Cr_2O_7^{2-} \Leftrightarrow Cr^{3+}$$

Pour la réaction d'oxydation du fer on a :

$$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$$

Remarque : Voici les recettes utiles pour équilibrer l'oxygène, dans l'hypothèse où l'un des membres de l'équation contient **n** atomes d'oxygène de **plus** que l'autre :



En milieu acide : on ajoute **2n** ions H^+ du côté où il y a un excès d'oxygène, et **n** molécules d'**eau** de l'autre côté.
En milieu basique : on ajoute **n** molécules d'**eau** du côté où il y a un excès d'oxygène, et **2n** ions OH^- de l'autre côté.

3. Application de l'oxydoréduction : Etude d'une pile

Une pile est un dispositif à l'intérieur duquel se transforme l'énergie chimique en énergie électrique. Elle permet de mettre en évidence le transfert d'électrons entre les deux couples redox.

3.1. Description de la pile Daniell

La pile Daniell est constituée par les deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu. Chaque couple redox **ox/red** constitue une demi-pile. Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin (solution de KCl ou NaCl) permettant la migration des ions mais empêchant le mélange des solutions.





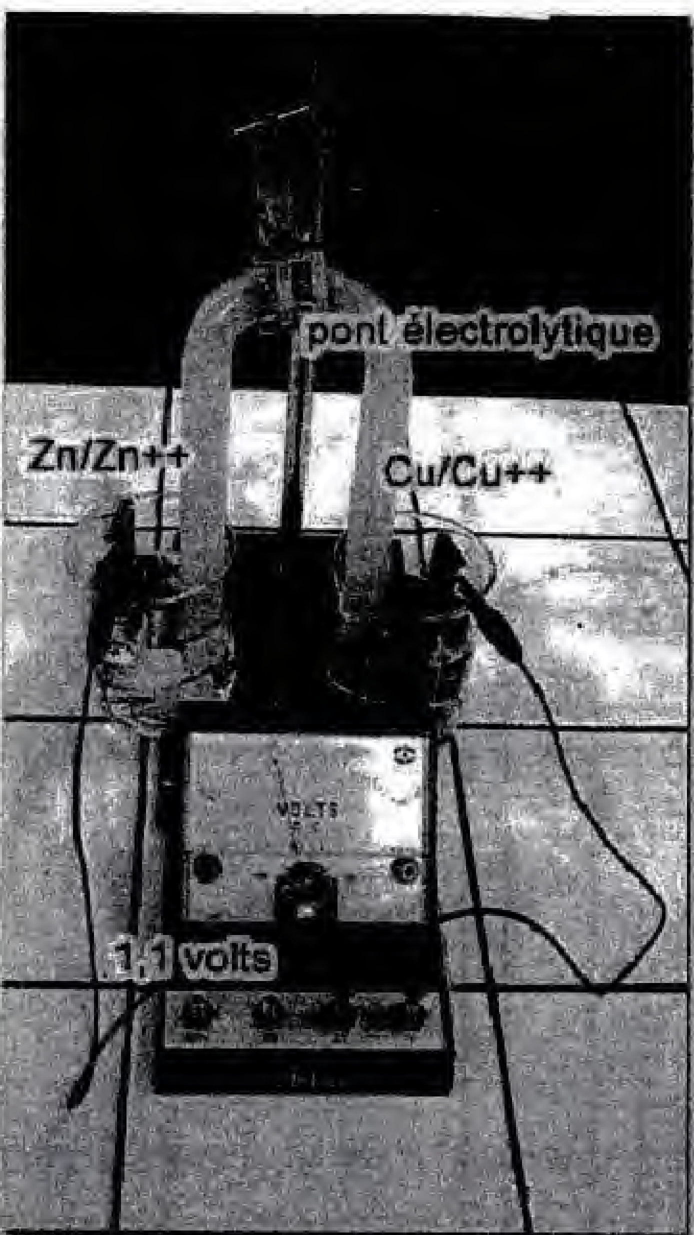
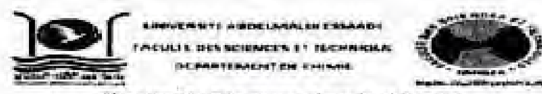


Figure 1 : Montage la pile Daniell.



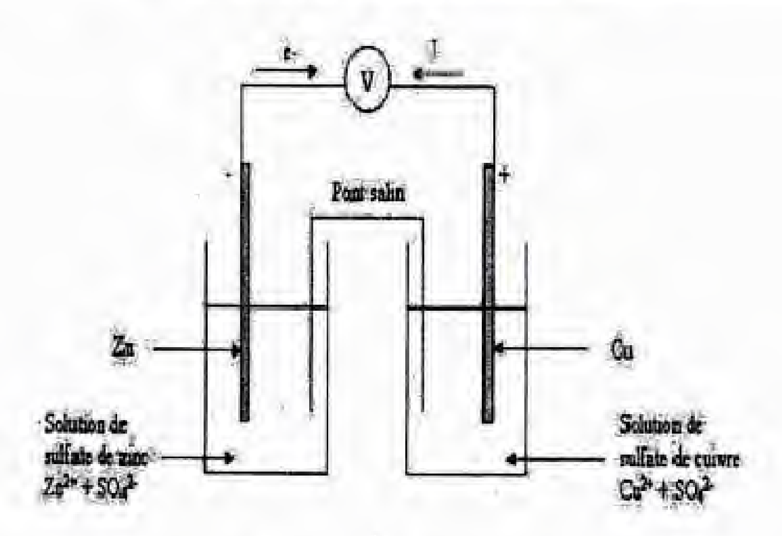


Figure 2 : Schéma de la pile Daniell.

On remarque que :

- Il existe une différence de potentiel entre les deux lames métalliques (demi-piles) ;
- Si on relie les deux électrodes ou lames (Cu, Zn) par un fil métallique il y a passage du courant électrique. Le courant électrique va du cuivre au zinc **<u>contrairement</u>** au sens du déplacement des électrons, en conséquence nous avons :
- Une augmentation de la masse de la barre du cuivre selon la réaction :

$$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$$

- Diminution de la masse de la barre du zinc :

$$Zn \Leftrightarrow Zn^{2+} + 2^{e-}$$

L'équation bilan est : $Cu^{2+} + Zn \Leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$

Les électrons passent donc du zinc au cuivre par l'intermédiaire du fil métallique. Le courant électrique se propage du potentiel élevé du cuivre qui est la cathode (pôle positif) au potentiel plus bas du zinc qui est l'anode (pôle négatif). La différence du potentiel entre la cathode et l'anode est appelée force électromotrice de la pile notée **f.e.m** :

$$\mathbf{(f.e.m.)_{pile} = E(cathode) - E(anode)}$$

Dans le cas de la pile Daniell; si $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1$ M, on a :

$$f.e.m. = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}.$$

Remarque : Si à l'aide d'un générateur on impose à la pile une d.d.p. supérieure à 1,1 V, on observe un courant en sens inverse du précédent, et la réaction se produira aussi dans le sens inverse de la précédente :

$$Cu + Zn^{2+} \Leftrightarrow Cu^{2+} + Zn$$

C'est l'**électrolyse** (production des réactions chimiques en utilisant l'énergie électrique). Cette expérience d'électrolyse montre que, la forme oxydée et la forme réduite d'un élément sont reliées par une réaction **réversible** : $Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn$; $Cu \Leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

Dans le cas général on a : $a\text{ox} + ne^- \Leftrightarrow b\text{red}$

3.2. Notation d'une pile : pile Daniell

$$\mathbf{Cu/Cu^{2+}//Zn^{2+}/Zn}$$

- Un trait (/) représente la séparation de phase.
- Deux traits (//) représentent une jonction : pont salin.

Remarque : Dans le cas où les constituants des couples ox/red ne peuvent être utilisés comme électrode (espèces solubles), on utilise des conducteurs inertes chimiquement tels que le platine (Pt), le graphite (C) ou autres…

Exemple : $Pt/Ce^{4+}, Ce^{3+}//Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt$

4. Force électromotrice : loi de Nernst

La différence de potentiel observée lors de la réaction d'oxydoréduction est appelée force électromotrice. Elle est reliée à la variation d'**enthalpie libre ΔG** qui accompagne la réaction d'oxydoréduction.

4.1. Expression de G à P et T constantes

D'après le premier et le deuxième principe de la thermodynamique on a :

$$\Delta U = W + Q$$

$$Q = T\Delta S \text{ et } W = W_{mec} + W_{el}$$

W_{mec} et W_{el} se réfèrent respectivement au travail mécanique et électrique.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -P\Delta V + W_{el} + T\Delta S + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\Delta G = W_{el}$$

Le travail électrique est défini comme suit : $W_{el} = -q\Delta E$

Dans le cas d'une pile on a : $q = -nF$

$$\Delta G = -nF\Delta E \qquad (\alpha)$$

F : constante de Faraday vaut 96500 Coulomb ;

n : nombre d'électrons mis en jeu ;

ΔE : force électromotrice f.e.m. de la pile.

4.2. Expression de la force électromotrice : Loi de Nernst

On considère l'équilibre : $a\,ox_1 + b\,red_2 \Leftrightarrow c\,red_1 + d\,ox_2$

La variation d'enthalpie libre ΔG de cet équilibre est liée à la constante d'équilibre K_{eq} par la relation :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln\frac{[red_1]^c[ox_2]^d}{[ox_1]^a[red_2]^b} \qquad (\beta)$$

Des relations (α) et (β), on déduit, à 25°C, et en divisant par (-nF) :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox_1]^a[red_2]^b}{[ox_2]^c[red_1]^d}$$ est la **loi de Nernst.**

ΔE° est la force électromotrice **<u>standard</u>** de la pile.

L'expression de la loi de Nernst devient : $\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF}\times 2{,}3.\log_{10}\frac{[ox_1]^a[red_2]^b}{[ox_2]^c[red_1]^d}$

R étant la constante des gaz parfait vaut 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

A **<u>25°C</u>**, on a : $2{,}3\frac{RT}{F} = 0{,}059\ V$

A l'**équilibre**, on a $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow \Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \times 2{,}3\log_{10} K_{eq} \Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0{,}059}}$

<u>Exemple</u> : Cas de la pile Daniell

La réaction de la pile est : $Zn + Cu^{2+} \Leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$

$$\Delta E^\circ = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = 0{,}34-(-0{,}76) = 1{,}1 \text{ V}.$$

$n = 2 \Rightarrow$ $$f.e.m. = 1{,}1 + \frac{0{,}059}{2}\log_{10}\frac{[Zn][Cu^{2+}]}{[Cu][Zn^{2+}]}$$

A l'équilibre on a f.e.m = 0 $\Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{2\times1{,}1}{0{,}059}} = 1{,}94.10^{37}$.

<u>Remarque 1</u> : La valeur de la constante d'équilibre K_{eq} est très élevée ce qui indique que la réaction est totale.

<u>Remarque 2</u> : $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -2\times96500\times1{,}1 = -212{,}3$ kJ/mole.

4.3. Potentiels d'électrodes

La d.d.p. au borne des deux électrodes peut s'exprimer en fonction du potentiel pris par chaque électrode par rapport à la solution dans laquelle elle est trempée.

Le potentiel pris par une électrode métallique par rapport à sa solution est appelée ***potentiel d'électrode.*** Le potentiel d'électrode est fonction des concentrations des deux constituants du couple redox considéré et s'écrit sous la forme : $E = E^\circ + 2{,}3\times\frac{RT}{nF}\log_{10}\frac{[ox]^a}{[red]^b}$.

<u>Remarque 1</u> : Le potentiel standard d'électrode a une valeur particulière pour chaque couple redox. ***Sa valeur ne dépend pas de la façon dont est décrite la réaction***. C'est le cas, par exemple, du couple Cl_2/Cl^- ; qu'on représente la réaction du couple redox par : $Cl_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2Cl^-$ **ou par :** $\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \Leftrightarrow Cl^-$ **la valeur du potentiel standard est la même.**

<u>Remarque 2</u> : Les potentiels indiqués dans les tables correspondent à la réaction écrite dans le sens de la réduction : $ox + ne^- \Leftrightarrow red$

4.3.1. Mesure des potentiels d'électrode : Electrode de référence

Il n'est pas possible de mesurer directement les potentiels d'électrodes. Pour cela, le potentiel d'une électrode est toujours déterminé par rapport à une électrode de référence.
L'électrode de référence adoptée est une électrode normale à hydrogène, notée **ENH**, à laquelle on a attribué par convention un potentiel standard nul : $E^{\circ}(H^+/H_2) = 0$.

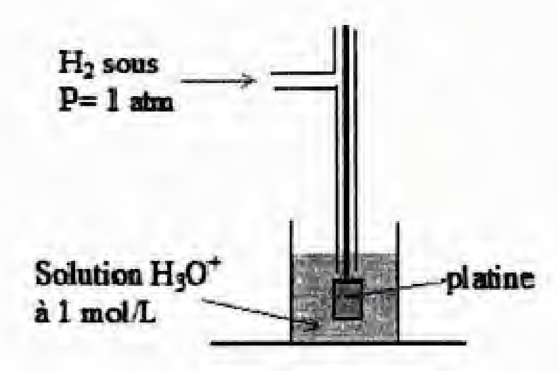


Figure 3 : Schéma de l'électrode normale à hydrogène.

L'ENH est formée par électrode platine plongée dans une solution ***normale*** d'ions H^+ balayée par de ***l'hydrogène gazeux*** sous une pression de ***1 atmosphère*** ($[H^+] = 1$ M et $pH_2 = 1$ atm) :

$$H^+ + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 \quad E^{\circ}(H^+/H_2) = 0$$

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, il suffit de réaliser la pile suivante :

$$\mathbf{Pt/H^+/H_2//ox/red}$$

4.3.2. Echelle des potentiels d'électrode

On donne ci-dessus quelques potentiels standards (normaux) d'oxydoréduction mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

<u>**Remarque**</u> : D'une manière générale, si $E°(ox_1/red_1) > E°(ox_2/red_2)$ alors ox_1 ***oxyde*** red_2.
ox_1 est un ***oxydant plus fort*** que ox_2 et red_2 est un ***réducteur plus fort*** que red_1.

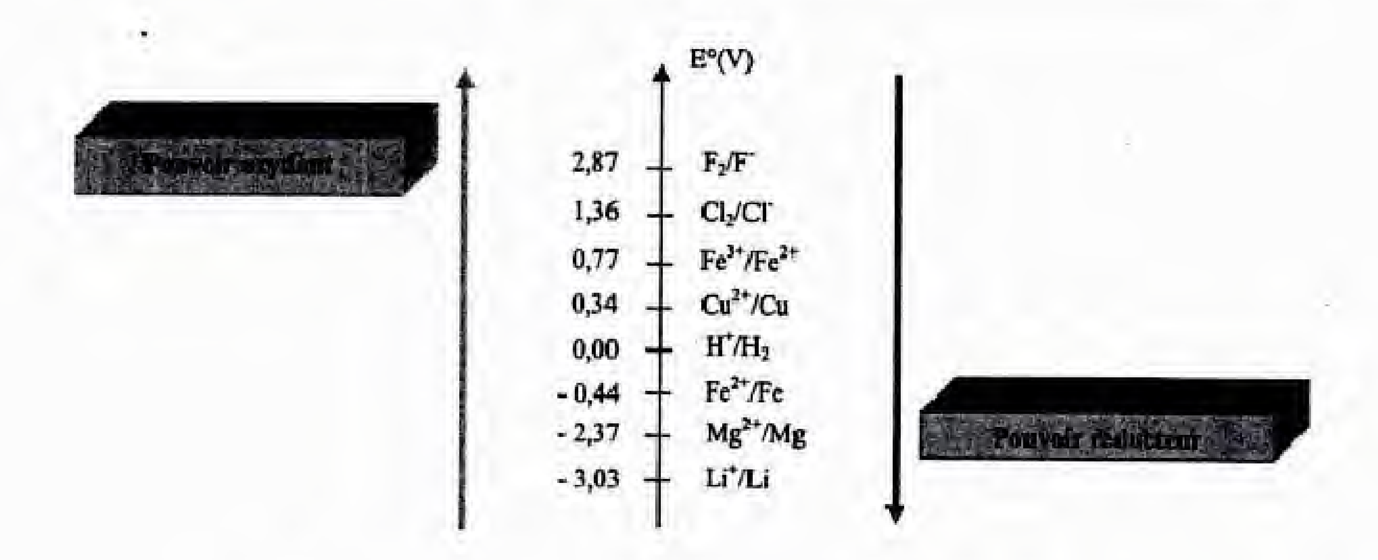


Figure 4 : Potentiels normaux de quelques couples redox.


ETUSUP.com